

20

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10265639 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 10 . 98**

(51) Int. Cl.

**C08L 33/12**  
**C04B 26/06**  
**C08J 3/20**  
**C08K 5/098**  
**/(C04B 26/06 , C04B 20:10 )**  
**C04B111:54**

(21) Application number: **09069625**

(22) Date of filing: **24 . 03 . 97**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **KISHIMOTO YUICHIRO**  
**IKEGAMI YUKIHIRO**  
**KOYANAGI SEIYA**

**(54) ACRYLIC PREMIX AND ACRYLIC ARTIFICIAL MARBLE WITH MARBLE TEXTURE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an acrylic premix which has a short thickening time and excellent handleability and moldability and to provide an acrylic artificial marble with a marble texture having a clear surface appearance.

**SOLUTION:** This premix contains an acrylic syrup (A) consisting of methyl methacrylate alone or a monomer

mixture mainly comprising it (a) and polymethyl methacrylate or a polymer formed mainly from methyl methacrylate (b), an inorg. filler (B), resin particles contg. an inorg. filler (C), and a noncross- linked polymer powder (D) having a bulk density of 0.1-0.7 g/ml, a linseed oil absorption of 60-200 ml/100g, and a swellability by methyl methacrylate of 1,600 vol.% or higher. The acrylic artificial marble with a marble texture is produced by thermally curing the premix under pressure.

**COPYRIGHT: (C)1998,JPO**

20

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265639

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 L 33/12		C 0 8 L 33/12	
C 0 4 B 26/06		C 0 4 B 26/06	
C 0 8 J 3/20	C E Y	C 0 8 J 3/20	C E Y B
C 0 8 K 5/098		C 0 8 K 5/098	
// (C 0 4 B 26/06			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-69625

(22) 出願日 平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 岸本 祐一郎

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 小▲柳▼ 精也

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(54) 【発明の名称】 アクリル系プレミックス及び石目調アクリル系人工大理石

(57) 【要約】

【課題】 増粘時間が短く、取り扱い性、成形性に優れたアクリル系プレミックス、および、鮮明な表面外観を有する石目調アクリル系人工大理石の提供。

【解決手段】 メチルメタクリレート、又はこれを主成分とする単量体混合物 (a)、及びポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体 (b) からなるアクリル系シラップ (A) と、無機充填剤 (B) と、無機充填剤含有樹脂粒子 (C) と、嵩密度が0.1～0.7 g/ml の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60～200 ml/100 g の範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末 (D) を含有することを特徴とするアクリル系プレミックス。および、該アクリル系プレミックスを加熱加圧硬化して得られる石目調アクリル系人工大理石。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチルメタクリレート、又はこれを主成分とする単量体混合物（a）、及びポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体（b）からなるアクリル系シラップ（A）と、無機充填剤（B）と、無機充填剤含有樹脂粒子（C）と、嵩密度が0.1～0.7g/mlの範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60～200ml/100gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末（D）を含有することを特徴とするアクリル系プレミックス。

【請求項2】 単量体混合物（a）として、多官能（メタ）アクリレート単量体を含有することを特徴とする、請求項1記載のアクリル系プレミックス。

【請求項3】 多官能（メタ）アクリレート単量体がネオペンチルグリコールジメタクリレートであることを特徴とする、請求項2記載のアクリル系プレミックス。

【請求項4】 ステアリン酸亜鉛を含有することを特徴とする、請求項1記載のアクリル系プレミックス。

【請求項5】 請求項1記載のアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化して得られる石目調アクリル系人工大理石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アクリル系プレミックス、および石目調アクリル系人工大理石に関するものである。より詳細には、生産性に優れ、取り扱い性及び成形性にも優れたアクリル系プレミックス、および、品質が安定し、意匠性にも優れた石目調アクリル系人工大理石に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 アクリル系樹脂に水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合したアクリル系人工大理石は、優れた成形外観、柔らかな手触り及び耐候性等の各種の卓越した機能特性を有しており、キッチンカウンター等のカウンター類、洗面化粧台、防水パン、その他建築用途に広く使用されている。これらは一般に、アクリル系シラップに無機充填剤を分散させたいわゆるスラリーを成型型内に充填し、これを比較的低温で硬化重合させる方法で製造されている。しかし、このアクリル系シラップは沸点が低いため、硬化温度を低くせざるを得ず、これに起因して成形時間に長時間を要するため生産性が低く、また、スラリーの型内への充填性に問題があるために、成形品の形状が制限されるという欠点を有する。さらに、スラリーに溶解しない樹脂粒子を含有させることによって、石目模様を有する人工大理石を製造する場合には、この樹脂粒子が、硬化重合中にスラリー内で沈降しやすいために、得られる人工大理石の石目模様が不均一になりやすいという欠点を有する。これらの欠点を改良するため、樹脂シラップを増粘剤で増粘させて得られる

プレミックスを加熱加圧成形することによってアクリル系人工大理石を製造する検討が、従来よりなされている。

【0003】 例えば、特開平5-32720号公報には、懸濁重合によって得られる特定の膨潤度を有する架橋樹脂粉末をアクリル系シラップに配合した、取扱い性、成形性が良好な人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されており、特開平6-298883号公報には、アクリル系シラップに、このアクリル系シラップに対して難溶性の熱可塑性アクリル系樹脂粉末を配合した、加熱硬化時の低収縮性に優れる人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。また、特開平6-313019号公報には、乳化重合で得られる架橋重合体を噴霧乾燥処理した樹脂粉末をアクリル系シラップに配合することによって、成型時のクラック発生を防止し、外観や増粘安定性が良好な人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。さらに、特開平7-188505号公報には、特定の吸油量と膨潤度を有する無機粉末含樹脂粒子を配合することによって、混練性と成形性が改良された、石目模様を有する人工大理石用アクリル系プレミックスが開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平5-32720号公報や特開平6-298883号公報に開示されているような樹脂粉末を用いてアクリル系シラップを増粘させるためには、大量の樹脂粉末が必要となるために、製造コストが高くなり、さらに、増粘に長時間を要するために生産性が低下するという問題点を有する。

【0005】 また、特開平6-313019号公報や特開平7-188505号公報に開示されているようなアクリル系プレミックスにおいても、加熱加圧成形が可能となるレベルまで増粘させるためには、長時間（24時間程度）のプレミックスの熟成が必要であるという問題点を有する。さらに、特開平7-188505号公報に開示されているアクリル系プレミックスにおいては、熟成中に石目模様を構成する無機充填材含有樹脂粒子が膨潤し、樹脂粒子とマトリックスとの境界がぼやけやすいために、鮮明な石目模様の人工大理石を得にくいという問題点を有している。

【0006】 本発明の目的は、増粘時間が短く、取り扱い性、成形性に優れたアクリル系プレミックス、および、鮮明な表面外観を有する石目調アクリル系人工大理石を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について検討した結果、アクリル系シラップに無機充填剤、無機充填剤含有樹脂粒子、および特定の重合体粉末を含有させることによって、短時間で増粘し、取り扱い性、成形性に優れたアクリル系プレミックスを見いだし、さらにこのアクリル系プレミックスを加熱加圧硬化

することによって、鮮明な表面外観を有する石目調アクリル系人工大理石が得られることを見だし、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明は、メチルメタクリレート、又はこれを主成分とする単量体混合物 (a)、及びポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体 (b) からなるアクリル系シラップ (A) と、無機充填剤 (B) と、無機充填剤含有樹脂粒子 (C) と、嵩密度が 0.1~0.7 g/ml の範囲であり、アマニ油に対する吸油量が 60~200 ml / 100 g の範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が 16 倍以上である非架橋重合体粉末 (D) を含有することを特徴とするアクリル系プレミックスに関するものであり、該アクリル系プレミックスを加熱加圧硬化して得られる石目調アクリル系人工大理石に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル系プレミックスで使用されるアクリル系シラップ (A) は、メチルメタクリレート、又はこれを主成分とする単量体混合物 (a)、及びポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体 (b) からなるものである。

【0010】アクリル系シラップを構成するメチルメタクリレート、又はこれを主成分とする単量体混合物 (a) は、好ましくは、メチルメタクリレートを 50~100 重量% の範囲で含有する不飽和単量体あるいは不飽和単量体混合物である。アクリル系シラップ中における (a) 成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると 30~90 重量% の範囲が好ましい。これは、(a) 成分の含有量を 30 重量% 以上とすることにより、シラップが低粘度であるためにその取扱性が良好となり、また、(a) 成分の含有量を 90 重量% 以下とすることにより、硬化時の収縮率が低くなる傾向にあるためである。より好ましくは 40~85 重量%、さらに好ましくは 50~80 重量% の範囲である。

【0011】(a) 成分で使用されるメチルメタクリレート以外の単量体としては、例えば、炭素数 1~20 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ) アクリル酸アミド、(メタ) アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等の単官能性単量体、及び、エチレン

リコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ジメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、1, 1-ジメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、2, 2-ジメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、及び、(メタ) アクリル酸とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。これらは、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0012】本発明のアクリル系樹脂組成物を用いて得られる成形品に、強度、耐溶剤性、寸法安定性等を付与させるためには、(a) 成分中に多官能性単量体を含有させるのが好ましい。この場合、多官能性単量体の使用量は特に限定されないが、上記の効果を有効に得るためには、(a) 成分中 3~50 重量% の範囲で使用するのが好ましい。

【0013】特に、多官能性単量体としてネオペンチルグリコールジメタクリレートが、きわめて表面光沢の優れた成型品が得られる点で好ましい。この場合、ネオペンチルグリコールジメタクリレートと他の多官能性単量体を併用しても良い。ネオペンチルグリコールジメタクリレートの配合量は、限定されるものではないが、

(a) 成分中のメチルメタクリレート以外の単量体中に 50 重量% 以上が好ましい。

【0014】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップを構成するポリメチルメタクリレート、又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体 (b) は、好ましくはメチルメタクリレート単位を 50~100 重量% の範囲で含有するアクリル系重合体である。アクリル系シラップ中における (b) 成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると 10~70 重量% の範囲が好ましい。より好ましくは 15~60 重量%、さらに好ましくは 20~50 重量% の範囲である。

【0015】(b) 成分は、架橋重合体でも非架橋重合体でも良く、必要に応じて適宜選択することができるが、得られる樹脂組成物の流動性や成形材料の機械的強

度を考慮に入ると、重量平均分子量が、15,000～300,000の範囲であることが好ましい。より好ましくは、25,000～250,000の範囲である。

【0016】(b)成分で使用されるメチルメタクリレート以外の構成成分としては、上記の(a)成分で 사용되는単量体をそのまま適用することができ、二種以上を併用して使用することができる。(b)成分は、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の公知の重合法により製造することができる。

【0017】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用されるアクリル系シラップは、上記(a)成分中に上記

(b)成分を溶解したものでも良いし、上記(a)成分を部分重合し、(b)成分を生成して得られるもの、あるいは、この部分重合したものにさらに上記(a)成分を添加したもの又は部分重合したものに上記(b)成分を添加したものでも良い。

【0018】本発明のアクリル系プレミックスで使用される無機充填剤(B)は、得られる人工大理石に優れた質感や耐熱性を付与するために使用されるものであり、アクリル系シラップ(A)100重量部に対して、100～400重量部の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量が100重量部以上の場合には、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、無機充填剤の使用量が400重量部以下の場合には、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

【0019】無機充填剤(B)としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレー、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、無機充填剤として、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、ガラスパウダーから選ばれた1種または2種以上を使用すると、得られる人工大理石の外観がさらに良好になる傾向にあり好ましい。

【0020】本発明のアクリル系プレミックスで使用される無機充填剤含有樹脂粒子(C)は、得られるアクリル系人工大理石に石目模様を付与するために使用されるものである。

【0021】本発明の無機充填剤含有樹脂粒子(C)の配合量は、特に制限はないが、アクリル系シラップ

(A)100重量部に対して、10～200重量部の範囲であることが好ましい。より好ましくは20～150重量部の範囲である。これは、無機充填剤含有樹脂粒子

(C)の配合量が10重量部以上の場合において、意匠性の良い石目模様が得られ、200重量部以下の場合にプレミックスの製造時における混練性が良好となる傾向にあるからである。

【0022】無機充填剤含有樹脂粒子(C)を構成する

樹脂は、メチルメタクリレートに溶解しない樹脂ならば何でも良く、架橋アクリル樹脂、架橋ポリエステル樹脂、架橋スチレン樹脂などを挙げることができるが、アクリル系シラップ(A)との親和性が高く、美しい外観をした人工大理石が得られることから、架橋アクリル樹脂が好ましい。この架橋アクリル樹脂は、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする非架橋アクリル系重合体を含有するものでも良い。

【0023】無機充填剤含有樹脂粒子(C)を構成する無機充填剤は、(C)成分中50～80重量%の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量が50重量%以上の場合には、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、無機充填剤の使用量が80重量%以下の場合には、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

【0024】無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレー、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、無機充填剤として、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、ガラスパウダーから選ばれた1種または2種以上を使用すると、得られる人工大理石の外観がさらに良好になる傾向にあり好ましい。

【0025】無機充填剤含有樹脂粒子(C)の製造方法は特に限定されないが、例えば、熱プレス法、注型法などによって重合硬化して得られる無機充填剤入りの樹脂成型物を粉砕し、ふるいにより分級する方法が挙げられる。例えば、アクリル系人工大理石を粉砕し、分級することにより得られるものが好適に使用できる。

【0026】本発明においては、1種類、あるいは色や粒径の異なる2種類以上の無機充填剤含有樹脂粒子(C)を使用することができる。また、無機充填剤含有樹脂粒子(C)の粒径は、成型品の肉厚以下であれば特に限定されない。

【0027】本発明のアクリル系プレミックスで使用される重合体粉末(D)は、増粘剤として使用されるものであり、得られるアクリル系人工大理石に鮮明な石目模様を付与するために使用されるものである。これは、重合体粉末(D)の使用によって、本発明のアクリル系プレミックスは、熟成期間を必要とせず、構成成分の混練終了後すみやかに増粘するので、無機充填剤含有樹脂粒子(C)の膨潤に起因する、樹脂粒子とマトリックスとの境界部分(石目部分の界面)のボケが抑制されるためと考えられる。

【0028】本発明の重合体粉末(D)の配合量は、特に限定されないが、アクリル系シラップ(A)100重量部に対して、0.1～100重量部の範囲であることが好ましい。より好ましくは1～80重量部の範囲である。これは、0.1重量部以上の場合において、プレミ

ックスの増粘性が良好となり、鮮明な石目模様のアクリル系人工大理石が得られやすくなり、100重量部以下の場合にプレミックス製造時の混練性と作業性が良好となる傾向にあるためである。

【0029】本発明のアクリル系プレミックスで使用される重合体粉末(D)は、嵩密度が0.1~0.7g/mlの範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60~200ml/100gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上の非架橋重合体粉末である必要がある。

【0030】これは、重合体粉末(D)の嵩密度を0.1g/ml以上とすることによって、の場合には、重合体粉末が飛散しにくいことによって、その製造時における歩留まりが良好となり、重合体粉末をアクリル系シラップに添加、混合する際の粉立ちが減少し、作業性が良好になるためであり、また、0.7g/ml以下とすることによって、少量の重合体粉末の使用量で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利になるためである。好ましくは、0.15~0.65g/mlの範囲であり、さらに好ましくは、0.2~0.5g/mlの範囲である。

【0031】また、重合体粉末(D)のアマニ油に対する吸油量を60ml/100g以上とすることによって、少量の重合体粉末の使用量で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利になるためであり、200ml/100g以下とすることによって、重合体粉末のアクリル系シラップに対する分散性が良好となるために、重合体粉末とアクリル系シラップを含有するアクリル系樹脂組成物からアクリル系プレミックスを製造する際の混練性が良好になるためである。好ましくは、70~180ml/100gの範囲であり、さらに好ましくは、80~140ml/100gの範囲である。

【0032】また、重合体粉末(D)のメチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上の場合において、アクリル系シラップを増粘させる効果が十分なものとなるためである。より好ましくは20倍以上である。

【0033】さらに、重合体粉末(D)が非架橋重合体粉末であることによって、十分な増粘効果が短時間で得られ、石目模様の鮮明性が良くなり、また、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。これは、非架橋重合体粉末が、アクリル系シラップ中で膨潤した後、すみやかにその一部または全部が溶解することに起因すると考えられる。増粘効果と増粘時間のバランスを考慮に入れると、非架橋重合体からなる重合体粉末(D)の重量平均分子量は、10万以上が好ましい。より好ましくは10万~350万の範囲であり、さらに好ましくは30万~300万の範囲であり、最も好ましくは50~200万の範囲である。なお、非架橋重合体粉末とは、少

なくとも表層部が非架橋重合体から構成されている重合体粉末のことである。

【0034】重合体粉末(D)の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、1~250 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。これは、平均粒子径が1 $\mu$ m以上の場合において、重合体粉末の取扱性が良好となる傾向にあり、250 $\mu$ m以下の場合において、得られる成形材料の外観が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、3~150 $\mu$ mの範囲であり、さらに好ましく

10 は、5~130 $\mu$ mの範囲である。

【0035】重合体粉末(D)を構成する重合体としては、種々のものを必要に応じて適宜選択して使用でき、特に限定されるものではないが、得られるアクリル系人工大理石の外観等の点を考慮に入れると、アクリル系重合体であることが好ましい。

【0036】重合体粉末(D)の構成成分としては、例えば、炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独で重合しても良いし、二種以上を併用して共重合しても良いが、アクリル系シラップを構成する単量体成分との親和性を考慮に入れると(メタ)アクリル系単量体が好ましい。

【0037】さらに本発明で使用される重合体粉末(D)は、それらを形成する重合体の化学的組成、構造、分子量等が互いに異なったコア相とシェル相から構成された、いわゆるコア/シェル構造を有する重合体粉末とすることもできる。この場合、コア相は非架橋重合体であっても架橋重合体であっても良いが、シェル相は非架橋重合体である必要がある。

【0038】重合体粉末のコア相及びシェル相の構成成分としては、例えば、炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独で重合しても良いし、二種以上を併用して共重合しても良いが、アクリル系シラップを構成する単量体成分との親和性を高めるためにシェル相はメチルメタクリレートを主成分とするのが好ましい。また、コア相を架橋させる場合には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレー

ト、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、  
 1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、  
 1, 4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、  
 1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジ  
 メチロールエタンジ(メタ)アクリレート、1, 1-ジ  
 メチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、2, 2-  
 ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメ  
 チロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロ  
 ールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロ  
 ールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロ  
 ールメタンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコ  
 ールジ(メタ)アクリレート、及び、(メタ)アクリル  
 酸とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ  
 ール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等  
 の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼ  
 ン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリ  
 レート等の多官能性単量体を構成成分として使用すること  
 ができ、これらは単独あるいは二種以上を併用して使用  
 することができる。

【0039】本発明の重合体粉末の製造方法は特に制限  
 されるものではなく、例えば、塊状重合、溶液重合、懸  
 濁重合、乳化重合、分散重合等の公知の方法で得ること  
 ができる。中でも、乳化重合で得られたエマルジョンに  
 噴霧乾燥、フリーズドライ、塩/酸沈殿等の処理を行っ  
 て重合体粉末を得る方法が、製造効率が良好であり好ま  
 しい。

【0040】本発明のアクリル系ブレミックスには、必  
 要に応じて、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパ  
 ーオキシド、 $t$ -ブチルヒドロパーオキシド、シク  
 ロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルパーオキシ  
 ド、 $t$ -ブチルパーオキシオクトエート、 $t$ -ブチル  
 パーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、  
 1, 1-ビス( $t$ -ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリ  
 メチルシクロヘキサン、アゾビスイソブチロニトリル  
 等の有機過酸化物やアゾ化合物等の硬化剤、ガラス繊  
 維、炭素繊維等の補強材、着色剤、低収縮剤等の各種添  
 加剤を添加することができるが、ステアリン酸亜鉛を添  
 加することによって、さらに光沢に優れた成型品を得る  
 ことができる。ステアリン酸亜鉛の配合量は、特に限定  
 されないが、アクリル系ブレミックス100重量部に対  
 して、0.05~4.0重量部の範囲が好ましい。より  
 好ましくは、0.1~2.0重量部の範囲である。

【0041】本発明のアクリル系ブレミックスを得るた  
 めの構成成分の混合方法は、高粘度の物質を効率よく混  
 合できる方法であれば特に限定されない。例えば、ニー  
 ダー、ミキサー、ロール、押出機等を使用することがで  
 きる。

【0042】本発明のアクリル系人工大理石は、本発明  
 のアクリル系ブレミックスを成型型内に充填し、これを  
 加熱加圧硬化することによって得ることができる。この

加熱加圧硬化の具体的な方法としては、圧縮成形法、射  
 出成形法、押出成形法等があるが、特に限定されるもの  
 ではない。

【0043】本発明のアクリル系ブレミックスは、べた  
 つきが無くハンドリング性が良く、計量が容易である  
 という特徴を有しており、その上、混練終了後極めて短時  
 間で増粘するため熟成期間が不要であり生産性に優れる  
 という特徴を有している。さらに本発明のアクリル系ブ  
 レミックスは高温成形に適しており、これを加熱加圧硬  
 化することによって、鮮明な石目模様を有し意匠性の優  
 れた石目調人工大理石を得ることができる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明  
 する。例中の部および%は、全て重量基準である。

【0045】・重合体粉末の物性

平均粒子径：レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置  
 (LA-910、堀場製作所製)を用いて測定した。

【0046】嵩密度：JIS R 6126-1970  
 に基づいて測定した。

【0047】吸油量：JIS K 5101-1991  
 に基づいて測定し、パテ状塊がアマニ油の最後の一滴で  
 急激に柔らかくなる直前を終点とした。

【0048】重量平均分子量：GPC法による測定値  
 (ポリスチレン換算)

膨潤度：100mlのメスシリンダーに重合体粉末を投入  
 し、数回軽くたたいて5ml詰めた後、10℃以下に  
 冷却したメチルメタクリレートを全量が100mlとな  
 るように投入し、全体が均一になるように素早く攪拌す  
 る。その後、メスシリンダーを25℃の恒温槽で1時間  
 保持し、膨潤後の重合体粉末層の体積を求めて、膨潤前  
 の体積(5ml)との比によって示した。

【0049】・アクリル系シラップ物性の測定方法  
 重量平均分子量：GPC法により測定した。

【0050】(1)重合体粉末(P-1)の製造例  
 冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備え  
 た反応装置に、純水925部、アルキルジフェニルエー  
 テルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名  
 ペレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム1部を仕込  
 み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。こ  
 れに、メチルメタクリレート500重量部、ジアルキル  
 スルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ペレ  
 ックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴  
 下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時  
 間保持して乳化重合を終了し、エマルジョンを得た。

【0051】得られたエマルジョンを大川原化工機社製  
 L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、平均粒  
 子径が30 $\mu$ mの熱可塑性重合体粉末(P-1)を得  
 た。得られた非架橋重合体粉末(P-1)はメチルメタ  
 クリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であつ  
 た。その他の物性値を表1に示す。

【0052】(2) 重合体粉末(P-2)の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート149.85重量部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート0.15重量部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を1.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、続いてメチルメタクリレート350重量部を3.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、エマルションを得た。

【0053】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、平均粒子径が20 $\mu$ mで、コア相が架橋重合体、シェル相が非架橋重合体であるコア/シェル構造を有する重合体粉末(P-2)を得た。得られたコア/シェル構造を有する重合体粉末の膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0054】(3) 重合体粉末(P-3)の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製、商品名エマルゲン930)5部、過硫酸カリウム1.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)10部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、エマルションを得た。

【0055】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、平均粒子径20 $\mu$ mの非架橋重合体粉末(P-3)を得た。得られた(P-3)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0056】(4) 重合体粉末(P-4)の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.15部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、エマルションを得

た。

【0057】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、平均粒子径が20 $\mu$ mの非架橋重合体粉末(P-4)を得た。得られた(P-4)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0058】(5) 重合体粉末(P-5)の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、エマルションを得た。

【0059】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、平均粒子径が20 $\mu$ mの非架橋重合体粉末(P-5)を得た。得られた(P-5)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0060】(6) 重合体粉末(P-6)の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム2.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら80℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート500部、n-ドデシルメルカプタン3部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、2時間保持して乳化重合を終了し、エマルションを得た。

【0061】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、平均粒子径が20 $\mu$ mの非架橋重合体粉末(P-6)を得た。得られた(P-6)はメチルメタクリレートに完全に溶解し、膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0062】(7) 重合体粉末(P-7)の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート497.5部、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート2.5部、ジ



アルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名ペレックスOT-P）5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、エマルションを得た。

【0063】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、平均粒子径が18μmの架橋重合体粉末（P-7）を得た。得られた（P-7）の膨潤度は20以上であった。その他の物性値を表1に示す。

【0064】（8）重合体粉末（P-8）の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール（けん化度88%、重合度1000）1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下で攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径88μmのポリメチルメタクリレート（P-8）を得た。得られた（P-8）の膨潤度は1.2であった。その他の物性値を表1に示す。

【0065】（9）アクリル系シラップ中のポリメチルメタクリレート（B-1）の製造例  
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール（けん化度88%、重合度1000）1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、ノルマルドデシルメルカプタン

2部、アゾビスイソブチロニトリル2部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下で攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、平均粒子径93μmのポリメチルメタクリレート（B-1）を得た。得られた（B-1）の重量平均分子量は4万であった。その他の物性値を表1に示す。

【0066】（10）無機充填剤含有樹脂粒子の製造例  
メチルメタクリレート69%、エチレングリコールジメタクリレート2%、上記製造例（9）で得たポリメチルメタクリレート（B-1）29%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート（日本油脂（株）製、商品名パーブチルZ）2.0部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部、無機顔料0.25部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製、商品名ハイジライトH-310）200部を添加し、さらに上記製造例（1）で得た重合体粉末（P-1）30部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系ブレミックスを得た。次に、アクリル系ブレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmのアクリル系人工大理石を得た。得られたアクリル系人工大理石をクラッシャーで粉碎し、無機充填剤含有樹脂粒子を得た。

【0067】

【表1】

重合体粉末	重合体粉末の組成	重合体粉末の粉体特性				
		平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	嵩密度 ( $\text{g/ml}$ )	吸油量 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	膨潤度	重量平均 分子量
P-1	MMA=100	30	0.40	100	20以上	60万
P-2	コア相 : MMA/BDMA=99.9/0.1 シェル相 : MMA=100	20	0.38	100	20以上	シェル相 140万
P-3	MMA=100	20	0.38	100	20以上	40万
P-4	MMA=100	20	0.38	100	20以上	250万
P-5	MMA=100	20	0.38	100	20以上	380万
P-6	MMA=100	20	0.38	100	20以上	5万
P-7	MMA/BDMA=99.5/0.5	18	0.38	95	20以上	—
P-8	MMA=100	88	0.70	50	1.2	120万
B-1	MMA=100	93	0.72	45	1.2	4万

【0068】〔実施例1〕メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート27%、及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ)3.0部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)150部と上記製造例(10)の方法で作製した黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子合わせて70部を添加し、さらに増粘剤として上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-1)30部を添加し、ニーダーで10分間混練した。得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。

【0069】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmの石目調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の表面光沢は極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0070】〔実施例2〕アクリル系シラップが、メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート14%、エチレングリコールジメタクリレート13%、及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラ

ップである以外は実施例1と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。

【0071】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例1と同様な方法で加熱加圧成形して得られた石目調人工大理石の表面光沢は極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0072】〔実施例3〕増粘剤として上記製造例(2)で得た重合体粉末(P-2)30部を添加する以外は実施例2と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。

【0073】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例2と同様な方法で加熱加圧成形して得られた石目調人工大理石の表面光沢は極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にムラが全くなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0074】〔比較例1〕増粘剤として上記製造例(7)で得た重合体粉末(P-7)30部を添加する以外は実施例2と同様な方法でアクリル系プレミックスを得た。得られたアクリル系プレミックスは増粘に16時間以上要し、べたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0075】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例2と同様な方法で加熱加圧成形して得られた

石目調人工大理石は石目模様がややぼやけており、また石目模様にもうらがあり、意匠性に劣るものであった。

【0076】〔実施例4〕アクリル系シラップが、メチルメタクリレート48%、エチレングリコールジメタクリレート27%、及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラップである以外は実施例1と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。

【0077】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例1と同様な方法で加熱加圧成形して得られた石目調人工大理石の表面光沢は高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもうらが全くなく、非常に意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0078】〔実施例5〕内部離型剤がエアロゾールOT-100(三井サイミナド(株)製)0.5部である以外は実施例2と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。

【0079】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例2と同様な方法で加熱加圧成形して得られた石目調人工大理石の表面光沢は高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもうらが全くなく、非常に意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0080】〔比較例2〕増粘剤として上記製造例(8)で得た重合体粉末(P-8)30部を添加する以外は実施例2と同様な方法でアクリル系プレミックスを得た。得られたアクリル系プレミックスは増粘に16時間以上要し、べたつきがあり、取扱い性が不良であった。

【0081】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例2と同様な方法で加熱加圧成形して得られた石目調人工大理石は石目模様がややぼやけており、また石目模様にもうらがあり、意匠性に劣るものであった。

【0082】〔実施例6〕メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート15%、エチレングリコールジメタクリレート2%、及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤として1、1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(日本油脂(株)製、商品名パーヘキサ3M)2.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)170部と上記製造例(10)の方法で作製した黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子合わせて70部を添加し、さらに上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-1)25部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系プレミックスを得た。得られた

アクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。増粘性の評価結果を表2に示す。

【0083】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件で10分間加熱加圧硬化させ、厚さ10mmの石目調アクリル系人工大理石を得た。得られた石目調人工大理石の表面光沢は極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもうらがなく、極めて意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0084】〔実施例7~8〕増粘剤としてそれぞれ重合体粉末(P-3)~(P-4)を用いる以外は実施例1と同様な方法で得られたアクリル系プレミックスは、混練直後でもべたつきがなく取扱い性が良好であった。

【0085】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例1と同様な方法で加熱加圧成形して得られた石目調人工大理石の表面光沢は極めて高く、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもうらがなく、非常に意匠性に優れた外観の良好な石目調人工大理石であった。

【0086】〔実施例9~10〕増粘剤としてそれぞれ重合体粉末(P-5)~(P-6)を用いる以外は実施例1と同様な方法でアクリル系プレミックスを得た。このアクリル系プレミックスを室温で熟成してべたつきのない取扱い性の良好なプレミックスを得たが、増粘には16時間以上要した。

【0087】次に、この得られたアクリル系プレミックスを実施例1と同様な方法で加熱加圧成形して得られた石目調人工大理石の表面光沢は極めて高く、鮮明な石目模様を有し、また石目模様にもうらがなく、意匠性に優れた石目調人工大理石であった。

【0088】〔比較例3〕メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート14%、エチレングリコールジメタクリレート13%、及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなるアクリル系シラップ100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ)3.0部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部と上記製造例(10)の方法で作製した黒色及び白色の無機充填剤含有樹脂粒子を合計100部を添加し、ニーダーで10分間混練した。得られたアクリル系プレミックスは、混練後20時間以上経っても、べたつきがあり極めて取扱い性の悪いものであった。

【0089】次に、この得られたアクリル系プレミックスを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件で10分間加

熱加圧硬化させ、厚さ 10 mm の石目調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品は石目模様がぼやけており、石目模様のムラがひどく、非常に意匠性の劣るもの

であった。

【0090】

【表 2】

	シラップ組成	BMC 組成 (重量部)						増粘性	成型品の外観		
		シラップ	無機充填剤	増粘剤	無機充填剤含有樹脂粒子	開始剤	内部離型剤		光沢	石目の鮮明性	石目の模様ムラ
実施例 1	MAA/NPGDMA/B-1=48/27/25	100	150	P-1 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	◎	◎	◎	◎
実施例 2	MAA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/14/13/25	100	150	P-1 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	◎	◎	◎	◎
実施例 3	MAA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/14/13/25	100	150	P-2 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	◎	◎	◎	◎
実施例 4	MAA/EDMA/B-1=48/27/25	100	150	P-1 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	◎	○	◎	◎
実施例 5	MAA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/14/13/25	100	150	P-1 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	◎	○	◎	◎
実施例 6	MAA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	170	P-1 25	70	パージチル 2.5	スズリノ模重鉛 0.5	◎	◎	◎	◎
実施例 7	MAA/NPGDMA/B-1=48/27/25	100	150	P-3 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	◎	◎	◎	○
実施例 8	MAA/NPGDMA/B-1=48/27/25	100	150	P-4 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	◎	◎	◎	○
実施例 9	MAA/NPGDMA/B-1=48/27/25	100	150	P-5 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	○	◎	○	○
実施例 10	MAA/NPGDMA/B-1=48/27/25	100	150	P-6 30	70	パージチル 3.0	スズリノ模重鉛 0.5	○	◎	○	○

【0091】

【表 3】

シラップ組成	BMC組成 (重量部)							成型品の外観		
	増粘剤	無機充填剤	開始剤	内部離型剤	増粘性	光沢	石目の鮮明性	石目の模様ムラ		
比較例 1	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/14/13/25	100	P-7 30	70	0.5	○	△	△		
比較例 2	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/14/13/25	100	P-8 30	70	0.5	○	△	△		
比較例 3	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/14/13/25	100	0	100	0.5	△	×	×		

## 【0092】プレミックスの増粘性

◎：混練後、直ちに増粘し、べたつきのない取り扱い性が良好なプレミックスが得られた。

【0093】○：べたつきのない良好なプレミックスが得られたが、増粘には16時間以上要した。

【0094】△：増粘には16時間以上要し、得られたプレミックスにはべたつきがあり、取り扱い性が不良であった。

【0095】×：混練後20時間以上経っても、プレミックスはべたつきがあり極めて取り扱い性の悪いものであった。

## 【0096】成形品の光沢

◎：光沢が極めて高い。

【0097】○：光沢が高い。

【0098】△：光沢がある。

【0099】×：光沢が低い。

## 【0100】成形品の石目の鮮明性

◎：極めて鮮明で非常に意匠性に優れる。

【0101】○：鮮明で意匠性に優れる。

【0102】△：石目がややぼやけており、意匠性に劣る。

【0103】×：石目がぼやけており、非常に意匠性に劣る。

## 【0104】成形品の石目の模様ムラ

◎：模様ムラが全くなく、非常に意匠性に優れる。

【0105】○：模様ムラがなく、意匠性に優れる。

【0106】△：模様ムラがあり、意匠性に劣る。

【0107】×：模様ムラがひどく、非常に意匠性に劣る。

## 【0108】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明のアクリル系プレミックスは取り扱い性と成形性が良好であり、これを用いることにより鮮明な石目模様と優れた光沢を有する石目調アクリル系人工大理石が容易に得られ、工業上非常に有益なものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 04 B 20:10)

111:54

識別記号

F I